

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 19220051301777

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

单、多活性中心类型催化剂及丙烯聚合动力学

Single- or Multiple-Active Site Catalysts and Propylene

Polymerization Kinetics

朱 勇

指导教师姓名: 罗正鸿 副教授

专 业 名 称: 工 业 催 化

论文提交日期: 2008 年 5 月

论文答辩时间: 2008 年 6 月

学位授予日期: 2008 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2008 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。
本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1. 保密（ ），在 年解密后适用本授权书。
2. 不保密（ ）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名： 日期： 年 月 日

导师签名： 日期： 年 月 日

摘要

在烯烃聚合催化剂研究中,催化机理及聚合动力学是主要的研究内容。这两方面的研究成果不仅可用来指导烯烃聚合工程放大,而且为新型高效催化剂开发奠定理论基础。对于 Z-N 多活性中心类型催化剂而言,聚合动力学研究集中在聚合过程建模及解析上。就单活性中心类型催化剂而言,由于相关聚合机理并不清晰,聚合动力学研究目的是为聚合机理提供佐证,并在此基础上,改进催化剂的催化效果。

本工作选择国内自主开发的 CS-1 型聚丙烯催化剂(多活性中心类型催化剂)及本实验室开发的铁系催化剂(单活性中心类型催化剂)为研究对象,采用包括 Monte Carlo 模拟方法在内的聚合动力学研究手段进行动力学评价,分析聚合机理。

首先,合成铁系丙烯聚合催化剂(传统铁系催化剂及新型树枝状分子铁系催化剂),考察温度、催化剂组成配比、催化剂浓度等因素对丙烯聚合动力学的影响。研究表明,温度对聚合活性影响最大,催化剂活性随着温度升高急剧衰减,催化剂浓度相比较则影响作用较弱。对于树枝状分子催化剂,本文关注配体位阻对聚丙烯分子量的影响。实验结果证明,第一代铁系催化剂对聚合产物分子量提升并不明显,而第二代树枝状分子催化剂则将聚丙烯数均分子量提高到 13 184,说明芳香环上取代基的大小对丙烯聚合行为的具有明显的影响。基于这种发现,在归纳相关文献的基础上,通过对丙烯聚合过程中低分子量产物的 NMR 分析,初步提出了伴随“实时异构化作用”及“链行走行为”的树枝状分子铁系催化剂丙烯聚合机理。

其次,对 CS-1 型聚丙烯催化剂进行了完整的动力学评价。通过单因素实验考核,阐明了催化剂浓度、助催化剂浓度、外给电子体浓度、温度、反应时间等因素对聚合活性、产物分子量及其分布、聚丙烯等规度及密度等性质的影响规律。结果表明,各个因素对动力学行为都有着不同的影响,其中温度依然是聚合过程最敏感的影响因素,原料浓度主要影响聚合活性,聚合产物宏观性质随时间有不同变化,同时得到了聚合速率随时间的衰减曲线。在聚合实验的基础上,建立了多活性中心类型丙烯聚合体系动力学模型,通过对聚丙烯产物的 GPC 解析及数值拟合,可以得到:5 个动力学活性中心上的各个链反应参数;聚合活性与时间

的关联模型；聚丙烯分子量随时间的变化关系式。经与实验结果比较证明该模型与实验数据吻合较好。

第三，鉴于仿真模拟日益成为聚合反应工程的重要组成部分，本文最后就 CS-1 型聚丙烯催化剂催化的丙烯聚合动力学进行了 Monte Carlo 模拟。模拟结果表明：（1）在阴离子配位聚合中，聚合产物分子量能够很快达到某个稳定值，不再随时间增加而增大；（2）具有不同链反应速率常数的活性位衰减趋势及所得聚合链性质均有较大差异，其中权重较大的活性位上链增长速率常数对转化率及产物分子量的影响最为明显；（3）反应转化率与产物分子量随着链增长速率常数的增大而增大，随链转移及失活速率常数的增大而减小。通过与聚合实验数据的对比，证明使用 Monte Carlo 方法建立的模型能很好地反映聚合过程的宏观与微观特性。

本研究工作得到 2007 年度中国石油兰州化工研究中心提供的经费资助！

关键词：铁系催化剂；CS-1 催化剂；丙烯聚合；动力学考评；Monte Carlo 模拟

ABSTRACT

Catalysis mechanism and polymerization kinetics have been the hot issues in the research field of olefin polymerization catalysts. The research achievements not only insured the successful industrialization of catalysts but also established the academic groundwork for the exploitation of late-model catalysts. Olefin polymerization catalysts can be divided into two types: the single-active site catalysts and the multiple-active site catalysts. Polymerization kinetics of multiple-active site catalysts focus on the modeling for polymerization process. As for the late transition metal catalysts which yield single active site in the polymerization reaction, kinetic research emphasize providing reference for the mechanism and improving catalytic results.

The subject investigated in this work were the homemade CS-1 catalyst (multiple-active site catalyst) and the iron catalysts(single-active site catalyst) synthesized by our laboratory. An integrated kinetic evaluation including Monte Carlo Simulation was engaged, the polymerization mechanism was proposed.

First, three kinds of iron complexes have been synthesized. The effect of reaction conditions such as temperature, $n(\text{Al})/n(\text{Fe})$ and catalyst concentration on the catalytic activity and molecular weight has been investigated. The polymerization results showed that the increase of temperature could result in the reaction rate decreases rapidly. As for the dendritic-loading catalysts, our interest lies in the effect of bulky aryl substituents on the polymerization behaves. It is surprised to find high M_n 's polypropylene made with dendritic-loading catalysts, the M_n of polypropylene reached 13 184. This phenomenon showed that high enough steric demand on phenyl truly result in high M_n 's polypropylene. Meanwhile, NMR analyses on the oligomers by iron catalysts were engaged, the polymerization mechanism involved isomerization and chain-walking was proposed.

Secondly, a whole polymerization kinetic evaluation with respect to the CS-1 catalyst has been engaged. The influence of reaction conditions on the polymerization behaves has been investigated. The results showed that the temperature remained the most sensitive factor in propylene polymerization, the concentration of materials

mainly affected the polymerization activity, the macro nature of polymers present different changes with time. Based on the polymerization experiments an kinetic model was founded. By using the Flory's most probable distribution to deconvolve the GPC curves, the rate constants of the five active sites were obtained, accordingly, the model associated the activity and M_n with the reaction time could be established, the predicted data by this model was correlative to the experimental data well.

Finally, Monte Carlo simulation was employed to investigate propylene polymerization kinetics concerning with the multiple-active site catalyst. The simulation results showed that M_n of polymers could quickly reach stable value rather than sustained increase with time. Active sites that beared with different rate constants presented different attenuation trend so that the nature of corresponding polymerization chains had greater differences. Reaction conversion and the M_n of polymers increased with the increase of the rate constant of chain growth, while decreased with the increase of the rate constants of chain transfer and termination. Compared with the polymerization experimental data, it was proved that Monte Carlo method could reflect the macro and microcosmic nature of propylene polymerization process.

This research work was kindly supported by the research fund of Lanzhou Chemical Research Center of Petrochina.

Keywords: Iron catalyst; CS-1 catalyst; Propylene polymerization; Kinetic evaluation; Monte Carlo simulation

目 录

摘 要	I
ABSTRACT	III
前 言	1
第一章 文献综述	4
1.1 前言	4
1.2 丙烯聚合催化剂发展简史	5
1.3 单、多活性中心类型催化剂及其催化机理	5
1.3.1 Z-N催化剂	5
1.3.2 茂金属催化剂	6
1.3.3 后过渡金属铁系催化剂	7
1.3.4 三类催化剂结构与聚烯烃之间的协同作用	8
1.4 单、多活性中心类型催化剂催化丙烯聚合动力学研究进展	8
1.4.1 聚合动力学及建模方法	8
1.4.1.1 聚合动力学	8
1.4.1.2 聚合动力学建模方法	9
1.4.2 Z-N催化剂丙烯聚合动力学	9
1.4.3 茂金属催化剂聚合动力学	10
1.4.4 后过渡金属铁系催化剂烯烃聚合动力学	12
1.5 本章小结	13
参考文献	14
第二章 实验部分	18
2.1 主要试剂及来源	18
2.2 主要试剂的精制	18
2.3 仪器与测试	19
2.4 铁系催化剂的合成	19
2.4.1 配体的合成	19
2.4.2 催化剂的合成	19
2.5 丙烯聚合实验	20
2.5.1 CS-1 催化剂丙烯聚合	20
2.5.2 铁系催化剂丙烯常压淤浆聚合	21
参考文献	21
第三章 铁系催化剂作用下的丙烯聚合动力学及其机理	22

3.1 聚合实验结果与讨论	22
3.1.1 反应条件对常规铁系催化剂聚合活性的影响	23
3.1.1.1 反应温度	23
3.1.1.2 $n(\text{Al})/n(\text{Fe})$	24
3.1.1.3 催化剂浓度	25
3.1.2 树枝状分子铁系催化剂用于丙烯聚合的初步评价	26
3.2 铁系催化剂丙烯聚合机理	27
3.2.1 后过渡金属催化剂作用下的烯烃低聚机理	27
3.2.1.1 烯烃聚合过程中的“链行走”作用	28
3.2.1.2 α -烯烃聚合中的异构化作用	30
3.2.1.3 铁系催化剂烯烃低聚一般性机理	31
3.2.2 三种铁系催化剂丙烯聚合机理	32
3.2.2.1 2,6-二[(2,4-二甲基-苯胺)乙基]吡啶二氯化铁	32
3.2.2.2 2,6-二[(3,4,5-三苄氧基-苯胺)乙基]吡啶二氯化铁	35
3.2.2.3 2,6-二[(4-((3,4,5-三苄氧基)苄氧基)-苯胺)乙基]吡啶二氯化铁	37
3.3 本章小结	41
参考文献	41
第四章 多活性中心类型丙烯聚合催化剂动力学	44
4.1 聚合动力学影响因素	44
4.1.1 催化剂用量（动力学控制条件的确立）	44
4.1.2 $n(\text{Al})/n(\text{Ti})$	47
4.1.3 $n(\text{Si})/n(\text{Al})$	49
4.1.4 反应温度	52
4.1.5 反应时间	55
4.2 丙烯聚合动力学模型的建立与解析	58
4.2.1 单活性中心动力学模型的建立	58
4.2.2 聚丙烯分子量分布曲线解析	60
4.2.3 多活性中心丙烯聚合动力学模型参数拟合	64
4.2.4 动力学参数拟合结果验证	65
4.3 本章小结	66
参考文献	66
第五章 多活性中心丙烯聚合体系的Monte Carlo模拟	68
5.1 前言	68

5.2 丙烯聚合动力学机理.....	68
5.3 Monte Carlo模拟	69
5.3.1 Monte Carlo方法模拟丙烯聚合体系基本思想	69
5.3.2 Monte Carlo模拟方法及步骤	70
5.4 模拟考核.....	71
5.4.1 聚合活性考核.....	71
5.4.2 分子量考核.....	72
5.4.3 分子量分布考核.....	73
5.5 模拟结果与讨论.....	74
5.5.1 聚合体系宏观性质.....	74
5.5.2 活性位微观特性.....	75
5.5.3 K_p 对丙烯聚合行为的影响.....	78
5.5.4 K_t 对丙烯聚合行为的影响	81
5.5.5 K_d 对丙烯聚合行为的影响.....	84
5.6 本章小结.....	86
参考文献.....	86
第六章 论文小结及展望	88
6.1 本文研究结论.....	88
6.2 展望及建议.....	89
附录 硕士期间所发表的论文	90
致 谢	91

CONTENTS

ABSTRACT	I
ABSTRACT	III
FOREWORD	1
CHAPTER 1 INTRODUCTION	4
1.1 Foreword.....	4
1.2 Development of Polypropylene Catalysts.....	5
1.3 Single- or Multiple-Active Site Catalysts and Catalytic Mechanism	5
1.3.1 Ziegler-Natta Catalysts	5
1.3.2 Metallocene Catalysts	6
1.3.3 Late Transition Metal Catalysts	7
1.3.4 Synergy Effect of Catalyst on the Polyolefin Products	8
1.4 Advances Research in Propylene Polymerization Kinetics	8
1.4.1 Polymerization Kinetics and Modeling Methods	8
1.4.1.1 Polymerization Kinetics.....	8
1.4.1.2 Modeling Methods of Polymerization	9
1.4.2 Propylene Polymerization Kinetics with Ziegler-Natta Catalysts	9
1.4.3 Propylene Polymerization Kinetics with Metallocene Catalysts	10
1.4.4 Propylene Polymerization Kinetics with Late Transition Metal Catalysts.....	12
1.5 Brief Summary.....	13
Reference	14
CHAPTER 2 Experiments	18
2.1 Main Reagents and Source.....	18
2.2 Refining of Reagents.....	18
2.3 Instruments and Tests.....	19
2.4 Synthesis of Iron Catalysts.....	19
2.4.1 Synthesis of Ligands	19
2.4.2 Synthesis of Catalysts	19
2.5 Experiments of Propylene Polymerization	20
2.5.1 Propylene Polymerization Catalyzed by CS-1 Catalyst.....	20
2.5.2 Propylene Polymerization Catalyzed by Iron Catalyst	21
Reference	21
CHAPTER 3 KINETICS AND MECHANISM OF PROPYLENE POLYME	

RIZ-ATION BY IRON CATALYSTS	22
3.1 Results and Discussion	22
3.1.1 The Effect of Reaction Conditions on Polymerization Activity	23
3.1.1.1 Temperature	23
3.1.1.2 $n(\text{Al})/n(\text{Fe})$	24
3.1.1.3 Catalyst Concentration.....	25
3.1.2 Propylene Polymerization by Dendritic-Loading Iron Catalysts	26
3.2 Polymerization Mechanism of Iron Catalysts.....	27
3.2.1 Oligomerization Mechanism of Late Transition Metal Catalysts	27
3.2.1.1 “Chain Walking” of Olefin Polymerization Process	28
3.2.1.2 Isomerization of α -olefin Polymerization Process	30
3.2.1.3 General Mechanism of Olefin Oligomerization by Iron Catalysts	31
3.2.2 Propylene Polymerization Mechanism of Iron Catalysts.....	32
3.2.2.1 2,6-bis[1-(2,4-dimethyphen-ylimino)ethyl]-pyridineiron chloride	32
3.2.2.2 2,6-bis-[1-(3,4,5-tris(benzyloxy)phenylimino)ethyl]-pyridineiron chloride	35
3.2.2.3 2,6-bis-[1-(4-(3,4,5-tris(benzyloxy)phenylimino)ethyl)-pyridine-iron chloride	37
3.3 Brief Summary.....	41
Reference	41
CHAPTER 4 PROPYLENE POLYMERIZATION KINETICS OF MULTIPLE-ACTIVE SITE CATALYST	44
4.1 Influencing Factors of Polymerization Kinetics	44
4.1.1 Catalyst Mass	44
4.1.2 $n(\text{Al})/n(\text{Ti})$	47
4.1.3 $n(\text{Si})/n(\text{Al})$	49
4.1.4 Reaction Temperature	52
4.1.5 Reaction Time	55
4.2 Modeling for Propylene Polymerization.....	58
4.2.1 Modeling for Propylene Polymerization of Single-Active Site Catalyst	58
4.2.2 Deconvolution of the GPC Curves	60

4.2.3 Matching of Kinetics Parameter in Model	64
4.2.4 Verification of Kinetics Parameter	65
4.3 Brief Summary	66
Reference	66
CHAPTER 5 MENTO CARLO SIMULATION OF PROPYLENE POLYMERIZATION PROCESS	68
5.1 Foreword	68
5.2 Kinetic Mechanism of Propylene Polymerization	68
5.3 Monte Carlo Simulation	69
5.3.1 Basic Idea of Monte Carlo Simulation	69
5.3.2 Methods and Steps of Simulation	70
5.4 Model Evaluation	71
5.4.1 Evaluation of Polymerization Activity	71
5.4.2 Evaluation of Molecular Weight	72
5.4.3 Evaluation of Molecular Weight Distributions	73
5.5 Results and Discussion	74
5.5.1 Macro Nature of Polymerization System	74
5.5.2 Microscopic Characteristics of each site	75
5.5.3 Effect of K_p on Polymerization Behavior	78
5.5.4 Effect of K_{tr} on Polymerization Behavior	81
5.5.5 Effect of K_d on Polymerization Behavior	84
5.6 Brief Summary	86
Reference	86
CHAPTER 6 CONCLUSION AND SUGGESTIONS OF FURTHER WORKS	88
6.1 Conclusion	88
6.2 Suggestions on Further Works	89
APPENDIX PAPER LIST	90
ACKNOWLEDGMENTS	91

前言

聚烯烃工业在化学工业中占有十分重要的地位，聚丙烯作为聚烯烃材料的重要组成部分，在各类聚烯烃材料中一直是增长最快的一种。聚丙烯催化剂及其相关技术是引领聚丙烯新材料发展的核心推动力。尽管聚丙烯工业至今已有五十余年的发展历史，寻找新型催化剂及开发相关配套工艺依然是众多科研机构及跨国企业竞相研究的热点课题。

自上世纪 50 年代多活性中心类型 Ziegler-Natta (Z-N) 催化剂被发现可用于丙烯聚合并成功实现工业化以来，聚丙烯催化剂经历了多个阶段。上世纪 80 年代 Kaminsky 等^[1]发现单活性中心类型茂金属催化剂是其中的一个重要分水岭，其意义在于可以通过改变催化剂配体结构得到性质不同的聚合物从而开启了丙烯可控聚合的新篇章。1998 年 Brookhart^[2]与 Gibson^[3]各自独立发现了吡啶二亚胺类铁系催化剂可应用于丙烯聚合，从而将催化剂金属原子扩展到第Ⅷ族，由于不再使用价格高昂的 Ti、Zr 等贵金属，且具有对杂质敏感度低、对极性单体容忍性好、配体易合成等优点，铁系催化剂迅速成为烯烃聚合催化剂的研究焦点。但从已有的研究成果来看，铁系催化剂在丙烯聚合上的应用远不及乙烯聚合，这主要是因为金属原子上的吡啶配体较低的空间位阻成为制约丙烯聚合链增长的“瓶颈”，芳香环上体积较小的烷基取代基很容易导致 β -H 转移的发生，因此，寻找空间位阻较大的配体是开发新型铁系催化剂的关键。

同时，对一种全新的催化剂而言，对其催化机理的研究非常重要。Brookhart、Fink 等人^[4]运用各种分析手段对聚合产物进行微观结构剖析并初步提出了铁系催化剂丙烯聚合机理，这种机理开创性提出了 2,1 插入与 β -H 转移在聚合反应中并存，其对于芳香环取代基为烷基的催化剂丙烯聚合行为的解释是成功的。而从茂金属催化剂的研究成果来看，催化剂构型不同，聚合行为有较大的差异，因此空间构型不同的配体催化聚合机理是否相同还有待于进一步考证。但是，聚合机理只是从纯化学的角度揭示了链反应过程中的价键作用、单体插入方式、手性碳原子立构效应等微观行为，对于催化剂活性发挥的规律、反应速率随时间变化、产物分子量及其分布等规律的考察则依赖于聚合工程的实施。

聚合工程是连接催化剂小试与工业化应用的桥梁，聚合反应动力学与反应器设计是聚合反应工程的重要组成部分，对于新型的催化剂来说，在实验室进行的

动力学研究是评价其催化性能的重要依据。

聚合反应动力学用于表征反应速率与温度及有关组分浓度等参数间的定量关系，它反映物质化学变化的本性（内因）；而这种本性在具有不同的传递特性（外因）的反应器中表现出不同的反应规律。内因是本质，是决定因素，因此动力学是反应装置开发设计的基础，也是正确的选择反应器形式，实施最佳工艺条件的基础。聚合反应的特点决定了动力学研究的内容，首先要研究反应速率，即单体的转化速率和聚合物的生成速率；以及生成聚合物的分子量及其分布；研究所生成聚合物的结构组成。任何一种工业化的催化剂都要经过严格、完整的动力学评价，即弄清其内在聚合机理外延所得到的动力学基本规律，再结合具体实施下的传质、传热等环境因素，形成完整的由微观到宏观的多尺度工程动力学。

随着市场对聚丙烯需求量的快速增大，对现有的工业聚合装置进行全流程模拟实现生产工艺的优化及聚丙烯产品的二次开发无疑是最佳选择，对于诸如 Aspen plus、pro II 等可用来对聚合过程进行流程模拟的大型工业软件来说，取得催化剂丙烯聚合本征动力学参数是成功模拟的关键，而链反应过程速率常数的获取正是基于对聚合过程的动力学解析基础之上的。

对聚合反应速率进行工程分析，同样以实验数据为基础，确定反应机理，定出各步基元反应，再根据定态近似和速率控制步骤假设，推导总聚合速率，导出分子量及其分布以及基元反应的速率常数、组分浓度、反应时间（或转化率）等参数的函数关系式。

基于以上认识，对单活性中心类型铁系催化剂及多活性中心类型 Z-N 催化剂分别开展相关动力学研究。通过设计完整的聚合实验及借助分析手段，提出树枝状分子配体作用下的铁系催化剂聚合机理，并详细考察了铁系催化剂动力学影响因素；通过对特定的 Z-N 催化剂进行评价，建立了动力学模型，取得完整的动力学规律，得到各个链反应速率常数，并借助 Mento Carlo 模拟进行了模型验证。

参考文献

- 1 Sinn H, Kaminsky W. Living Polymers on Polymerization with Extremely Productive Ziegler Catalysts[J]. Angew Chem Int Ed, 1980, 19(3): 390-392.
- 2 Small B L, Brookhart M. Polymerization of Propylene by a New Generation Of Iron Catalysts[J]. Macromolecules, 1999(32): 2120-2130.

- 3 Britovsek G J P, Gibson V C, Wass D F. The Search for New-Generation Olefin Polymerization Catalysts: Life beyond Metallocenes[J]. *Angew Chem Int Ed Eng*, 1999(38)428-447.
- 4 Babik S T, Fink G. Propylene polymerization with a bisiminepyridine iron complex: activation with $\text{Ph}_3\text{C}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ and AlR_3 ; iron hydride species in the catalytic cycle [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2002, 188(1):245-253.

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库